

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

宋婷 孙小伟 魏小平 欧阳玉花 张春林 郭鹏 赵炜

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

Song Ting Sun Xiao-Wei Wei Xiao-Ping Ouyang Yu-Hua Zhang Chun-Lin Guo Peng Zhao Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 126201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190204

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

Hf-C体系的高压结构预测及电子性质第一性原理模拟

High-pressure structure prediction of Hf-C system and first-principle simulation of their electronic properties

物理学报. 2015, 64(23): 236102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.236102>

极端条件下锆的动力学稳定性研究

Dynamic stability of Zr under high pressure and high temperature

物理学报. 2015, 64(4): 046401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.046401>

高压下有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃PbI₃的结构及光学性质研究

High-pressure structural and optical properties of organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃

物理学报. 2017, 66(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.030701>

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

低孔隙度疏松锡的高压声速与相变

Sound velocity and phase transition for low porosity tin at high pressure

物理学报. 2015, 64(10): 106401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.106401>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究*

宋婷 孙小伟† 魏小平 欧阳玉花 张春林 郭鹏 赵炜

(兰州交通大学数理学院, 兰州 730070)

(2019年2月16日收到; 2019年4月8日收到修改稿)

方镁石是镁方铁矿的终端组分, 化学组成为氧化镁 (MgO). 理论预测的 MgO 熔化线 and 高压下实验测量结果之间存在巨大的分歧, 为澄清歧见人们展开了对 MgO 高压结构的进一步研究, 方镁石 MgO 高压结构预测及温度对结构稳定性的影响一直是高压凝聚态物理和地球物理领域的重要研究内容. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对 MgO 实验结构、各种可能存在的结构及基于粒子群优化算法预测的晶体结构进行了系统深入的研究, 发现 MgO 在 0—580 GPa 的压力范围内一直以稳定岩盐结构存在, 580—800 GPa 压力范围内的稳定结构为氯化铯结构. 尽管 NiAs 六角密堆结构和纤锌矿结构能合理解释冲击压缩实验中沿 MgO 的 P - V 雨贡纽线在 (170 ± 10) GPa 存在体积不连续的原因 (Zhang L, Fei Y W 2008 *Geophys. Res. Lett.* **35** L13302) 和高压下理论计算的熔化线与实验结果相差很大的原因 (Aguado A, Madden P A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 068501), 但这两种结构连同闪锌矿结构及基于粒子群优化算法预测的晶体结构 $B8_2$ 和 $P3m1$ 仅为其亚稳结构. 在 MgO 高压结构稳定性预测的基础上, 本文利用经典分子动力学方法, 分别引入能很好描述离子极化特性的壳层模型和离子压缩效应的呼吸壳层模型, 对 MgO 岩盐结构的高温稳定性进行了模拟研究, 给出了压力达 150 GPa 的高压熔化相图.

关键词: 方镁石, 结构相变, 熔化, 高压, 高温

PACS: 62.50.-p, 31.15.ae, 71.15.Mb, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.68.20190204

1 引言

方镁石是地球下地幔矿物——镁方铁矿 (Mg, Fe)O 的主要组分, 化学组成为氧化镁 (MgO). 在下地幔中, 方镁石的含量仅次于钙钛矿 ($MgSiO_3$)^[1], 同时方镁石也是耐火陶瓷工业的基本材料, 对其高温高压性质的研究具有重要的地球物理意义和重要的工业应用价值. 由于 MgO 在凝聚态物理和地球科学研究中的重要性, 其高温高压热力学性质已经通过静高压、动高压实验及计算机模拟方法进行了广泛的研究^[2-5]. 尽管 MgO 材料的基础物理性质目前已经得到了较好的了解, 但理论预测的熔化

线和高压下实验测量结果之间存在巨大的分歧^[3,6], 为澄清歧见人们展开了对 MgO 高压结构的进一步研究^[7,8]; MgO 高压相变研究以及基于各种可能新相结构的热力学特性的可靠性预测正逐渐成为材料高压科学和凝聚态物理领域的一个新课题.

有关 MgO 晶体的高压物性研究, 早期主要集中在相变部分. MgO 具有简单的立方岩盐结构 (即 NaCl 结构, 用 B1 表示), 高压下会发生从岩盐结构到立方氯化铯结构 (即 CsCl 结构, 用 B2 表示) 的相转变. 1995 年, Duffy 等^[9] 的实验研究发现压力高达 227 GPa 时, 岩盐结构的 MgO 依然稳定存在, 和其后诸多理论计算的预测结果相一致^[10-12]. 促使人们对 MgO 高压结构进行进一步深

* 国家自然科学基金 (批准号: 11464027, 51562021)、兰州交通大学优秀科研团队 (批准号: 201803) 和兰州交通大学“百名青年优秀人才培养计划”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sunxw_lzjtu@yeah.net

入研究的一个重要原因,是其理论预测和实验测量的熔化曲线之间存在很大的分歧,而不同理论方法的差别和实验系统误差不足以说明得到的熔化数据存在巨大分歧的原因. 1994年 Zerr 和 Boehler^[13]给出了 MgO 压力仅上升到 31.5 GPa 的静高压实验熔化温度数据,测量得到的熔化线斜率为 36 K/GPa,而 2008年 Zhang 和 Fei^[3]的冲击波实验测量值为 221 K/GPa,两者之间相差 6 倍多. 分析误差产生的原因,除样品遭受了非静水压或热压力的影响外,还有可能是静高压装置中判断样品发生熔化的依据有问题,即对样品表面观测到的对流也许仅仅意味着样品表面而非样品内部发生了熔化;在冲击压实验中, Anderso 和 Duba^[14]也提出过同样的问题,他们指出由 Hugoniot 声速测量结果计算的熔化温度中存在“过热”熔化现象,即晶体在高于自身熔点的温度下发生熔化的现象,但并没有对这个问题做进一步的定量分析;本课题组曾利用单相分子动力学模拟方法将 0.1 MPa, 31.5 GPa, 47 GPa 和 135 GPa 压力下的分子动力学热不稳定性数据和实验数据比较得到的过热率经过检验,用到了高压情况,外推得到了 MgO 达 150 GPa 的高压熔化曲线^[15],结果远高于 Zerr 和 Boehler^[13]静高压实验给出的数据.

模拟地球深部的高温高压条件的实验手段主要有静高压和动高压实验技术. 静高压技术由于受到金刚石压砧所能实现的压强上限的限制,测量能达到的压力范围有限,目前金刚石单晶压砧技术可以达到的最高压强约为 350 GPa^[16],但实验上 100 GPa 以上高压的实现和控制非常困难;采用冲击压缩技术虽然可以在比较高的压力和温度范围内研究材料的高压物性,但是由于冲击波传播速度很快,在样品中持续的时间很短,会给实际测量带来很多困难. Zhang 和 Fei^[3]研究报道了单晶 MgO 在 114 和 192 GPa 冲击压缩下的雨贡纽数据,结合前人的冲击波数据分析了沿 MgO 的 P - V 雨贡纽线在 (170 ± 10) GPa 存在体积不连续的原因,认为是 MgO 发生从 NaCl 立方体结构到 NiAs 六角密堆积结构(用 $B8_1$ 表示)的相变所引起的; Aguado 和 Madden^[6]的模拟计算显示 MgO 从纤锌矿相(用 $B4$ 表示)发生熔化的温度比从岩盐相发生熔化的温度低很多,可以解释高压下理论计算的熔化线和实验结果相差很大的矛盾. 最近,尽管针对 MgO 的 $B8_1$ 和 $B4$ 结构,国际上开展了

一些新的预测性研究工作^[7,8],但 MgO 存在 $B8_1$ 和 $B4$ 新结构的合理性还需要进一步的论证.

众所周知,材料不同的结构必然导致不同的性质, MgO 晶体各种热力学特性的可靠预测研究,其高压结构的细致研究是前提. 本文利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算方法,对 MgO 在 0—800 GPa 压力范围内的各种可能结构及利用基于粒子群优化算法的卡利普索(CALYPSO)晶体结构预测方法得到的潜在结构进行了系统研究,发现 MgO 在 0—580 GPa 的压力范围内一直以稳定岩盐结构存在,随着压力的增加,会发生从 $B1$ 到 $B2$ 结构的相转变;尽管 $B8_1$ 和 $B4$ 结构能合理解释冲击压缩实验中沿 MgO 的 P - V 雨贡纽线在 (170 ± 10) GPa 存在体积不连续和高压下理论计算的熔化线与实验结果相差很大的原因,但在压力高达 800 GPa 下都不能够稳定存在. 在 MgO 高压结构预测基础上,本文分别利用壳层和呼吸壳层模型分子动力学方法,结合检验的有效经验势参数,在 500—10000 K 的温度范围和 0—150 GPa 的压力范围内对其稳定岩盐结构的熔化特性进行了模拟.

2 计算方法

2.1 MgO 高压结构预测及优化

本文使用由吉林大学马琰铭小组开发的拥有自主知识产权的基于粒子群优化算法的 CALYPSO 软件包^[17],预测 MgO 的 1—4 倍分子式组成的晶胞分别在 0, 135, 300 和 500 GPa 压力下的晶体结构. 该软件只需给定化学配比,就能在特定的压力和温度条件下预测材料的基态和亚稳态结构. 这种预测结构的方法已经成功应用在大量实验合成的单质和化合物的常压及高压晶体结构研究中^[18]. 例如,2014年, Li 等^[19]利用该方法对 H_2S 在 10—200 GPa 压力区间的结构进行预测,提出了两个能量稳定且具有金属性的新高压相 $P-1$ 和 $Cmca$,并首次预言高压下 H_2S 的高温超导电性;在这一预测工作的启发下, Drozdov 等^[20]开展了 S-H 体系的高压超导实验研究,发现 S-H 体系在高压下呈现两个超导态,其中低温高压下测得的 T_c 与 Li 等^[19]的计算数据基本吻合,而室温退火后测得的 T_c 达到惊人的 203 K; 2017年, Peng 等^[21]利用该方法预言了更多富氢包合物结构高压高温超导体

的存在. 本文对预测得到的结构采用第一性原理计算的 VASP 软件包进行几何优化^[22], 电子和电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函进行处理^[23], 计算过程中 Mg 的 2p⁶, 3s² 和 O 的 2s², 2p⁴ 电子均被看作价电子处理, 价电子和芯电子之间的相互作用采用投影缀加平面波描述^[24], 倒易空间布里渊区 k 点采用 Monkhorst-Pack 方法选取^[25], 精确几何优化中的最大分割间隔为 $2\pi \times 0.08 \text{ \AA}^{-1}$.

获得 MgO 预测结构后, 应用 CASTEP 软件包对预测结构、实验结构及其他可能存在的结构进行结构优化并计算相关性质^[26], 这里电子与电子间的交换关联能采用 2008 年由 Perdew 等^[27] 修订的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式的 GGA 方法, 该形式的交换相关泛函能够提高密堆固体的平衡特性; 芯电子与价电子间的相互作用势由超软赝势^[28] 实现. 为了确定计算收敛性, 文中对平面波截断能和 k 点采样进行了收敛性测试. 针对 MgO 的 B1, B2, B4 等 7 种不同结构, 截断能均取 600 eV, 就能保证高压下的收敛精度. 零压和不同外压条件下的 MgO 晶体结构和原子位置优化采用 Broyden, Fletcher, Goldfarb 和 Shanno 提出并发展起来的几何算法^[29]. 声子谱的计算采用线性响应方法^[30].

2.2 分子动力学模拟技术

论文针对 MgO 岩盐结构, 研究了高压下温度对该结构稳定性的影响. 岩盐结构的 MgO 模拟体系由 $5 \times 5 \times 5$ 个单位原胞组成, 通过对多个单位原胞组成的超胞施加三维周期性边界条件, 从而使离子的运动空间成为无限. 粒子的初始速度根据模拟体系设定的温度赋值, 压力由维里定理得到, 模拟中长程静电力的处理采用 Ewald 求和技术^[31], 分别在实空间和倒空间中进行计算. 模拟选用等温等压系综, 即 *NPT* 系综. 模拟时间步长设为 1 fs, 每个平衡态计算 20000 步 (20 ps), 前 10000 步 (10 ps) 是趋向平衡阶段, 以使体系平衡到所设定的温度和压力, 然后再计算 10000 步 (10 ps), 以测量指定压力下 MgO 模拟体系的温度和体积.

对 MgO 晶体进行经典分子动力学模拟研究, 离子间相互作用势函数和可靠作用势参数的选取最为关键. 本文中, MgO 晶体各离子间的总相互作用能 V_{ij} 由长程库仑能和短程非库仑作用能组成, 短程相互作用取 Buckingham 形式:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

(1) 式右边各项分别表示库仑能、排斥能项和范德瓦耳斯项 (偶极-偶极项), 其中 Z 为有效电荷; r 为原子之间的相互作用距离; A 和 ρ 是排斥势参数; C 为范德瓦耳斯常数. 为了很好地描述离子的极化特性, 模拟中考虑了广为使用的壳层模型^[32], 即认为每一个点离子由核和壳两部分组成, 若核所带电荷为 X , 壳为 Y , 则这个点离子的总电荷为 $X+Y$. 相同离子的核和壳之间不存在静电相互作用, 认为它们之间由一弹簧相连, 这个弹簧的弹性常数为 K ; 该离子在周围其他离子的电场中得以极化, 设极化率为 η , 则 η 与该离子的壳电荷 Y 及弹性常数 K 有如下的关系式:

$$\eta = \frac{Y^2}{K}. \quad (2)$$

引入壳层模型能很好地描述离子的极化特性, 模拟选用了两套非常相似的壳层模型势参数: Lewis 和 Catlow^[33] 给出的势参数 (SM-LC) 及 Stoneham 和 Sangster^[34] 给出的势参数 (SM-SS), 来模拟 MgO 体系的熔化特性.

在壳层模型基础上考虑压缩效应就是呼吸壳模型, 该模型允许氧离子的排斥半径在晶体中其他离子的作用下各向同性地变形, 每个离子的核和呼吸壳层通过谐波势连接, 因此, 系统的总势能包括呼吸能量项 U_{bre} :

$$U_{\text{bre}} = \frac{1}{2} \sum_i k_i (A_i - A_{0,i})^2, \quad (3)$$

式中, k_i 是呼吸离子 i 的弹性常数; $A_{0,i}$ 是自由离子 i 的排斥半径; A_i 是呼吸壳层模型中允许离子 i 的排斥半径在晶体中其他离子作用下各向同性变形的排斥半径^[35]. 这些短程对势参数、壳层电荷 Y 、描述壳层模型极化特性的弹性常数 K 和呼吸壳层模型中描述呼吸离子的弹性常数 k 通过拟合 MgO 晶体的结构参数得到. 最近, Ball 和 Grimes 拟合了一套新的 MgO 经验势参数 (记为 BG)^[36], 其中 Mg 和 O 离子仅带部分电荷 ($\pm 1.7e$); 正如 Henkelman 等^[36] 指出的: 除非离子之间的距离非常短, 否则 Ball 和 Grimes 拟合的 MgO 经验势参数^[36] 与 Lewis 和 Catlow 拟合的势参数^[33] 相比, 差别很小. 这些拟合势参数一并由表 1 和表 2 列出^[33-36], 以做全面比较.

表 1 岩盐结构的 MgO 晶体特性模拟的短程对势参数

Table 1. Parameters of the short-range pair potentials for simulation of MgO crystal properties with NaCl-type structure.

	Parameter	SM-SS	SM-LC	BSM	BG
Mg-O	A_{ij}/eV	1346.6	821.6	1822.0	929.69
	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	0.2984	0.3243	0.32448	0.29909
	$C_{ij}/\text{eV}\cdot\text{\AA}^6$	0.0	0.0	0.0	0.0
O-O	A_{ij}/eV	22764.4	22764.4	17.22556	4870.0
	$\rho_{ij}/\text{\AA}$	0.149	0.149	0.65664	0.267
	$C_{ij}/\text{eV}\cdot\text{\AA}^6$	20.37	20.37	1.1×10^{-7}	77.0

表 2 岩盐结构的 MgO 晶体特性模拟的壳层及呼吸壳层参数

Table 2. Shell and breathing shell parameters of MgO crystal characteristic simulation with NaCl-type structure.

Parameter	SM-SS	SM-LC	BSM
$Y/ e $	-2.9345	2.0000	-3.42274
$k/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$	51.71	15.74	113.58
$K/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$			298.304

2.3 计算方法可靠性检验

为了检验计算方法及选取参数的可靠性, 本文利用壳层和呼吸壳层模型分子动力学方法及基于 DFT 的 GGA 及局域密度近似 (LDA) 方法, 分别计算了零温下 MgO 岩盐结构从零到地球核幔边界压力 (135 GPa) 范围内的体积比率随压力的变化, 所得结果与静压和非静压 X 射线衍射实验结果^[2]及金刚石压砧 (DAC) 静高压装置得到的结果^[37]进行了比较, 如图 1 所示. 在准静水压条件下, Fei^[2]用氩做传压介质和氯化钠做压标测得了温度为

300 K、压强上升到 23 GPa 时 MgO 的 DAC 静态压缩实验值, 呼吸壳层模型分子动力学模拟的压力随体积比率变化的关系和 Fei^[2]上升到 23 GPa 时的静态数据吻合得很好, 结合 SM-LC 势参数的壳层模型分子动力学模拟结果和 Duffy 等^[9]整理的上升到 100 GPa 时的冲击压缩数据一致. 同时, 呼吸壳层模型分子动力学模拟结果和第一性原理 GGA 计算结果在高压下符合得很好, 由于 GGA 和 LDA 方法上的差别, 使得基于 LDA 的第一性原理计算往往低估晶格常数从而低估模拟体积, 但这种低估在低压下不明显. 和结合 SM-SS 势参数的壳层模型分子动力学模拟结果相比, 呼吸壳层模型在描述 MgO 高压物态方程性质时, 压缩效应体现的尤为明显.

3 分析和讨论

3.1 高压结构预测

常压下 MgO 以 B1 结构存在, 高压下会发生从 B1 到 B2 结构的相变^[9-12]. Zhang 和 Fei^[3] 报道了单晶 MgO 在 114 和 192 GPa 冲击压缩下的 Hugonit 数据, 结合前人的冲击波数据分析了沿 MgO 的 P - V Hugonit 线在 (170 ± 10) GPa 存在体积不连续的原因, 认为是 MgO 发生从 B1 立方体结构到 B8₁ 六角密堆积结构的相变所引起的^[3]; Aguado 和 Madden^[6] 的模拟计算显示 MgO 从 B4 纤锌矿结构发生熔化的温度比从 B1 结构发生熔化的温度低很多, 可以解释高压下理论计算的熔化线和实验结果相差很大的矛盾.

另外, 还考虑了 MgO 的闪锌矿结构 (用 B3 表示), 这可以通过与其所在的碱土金属氧化物进行对比来说明. MgO 是排在 BeO 之后 CaO 之前的碱土金属氧化物. 本课题组曾对 CaO 的高压物性进行过研究^[38,39], 选择 CaO 的原因是它的 B1→B2

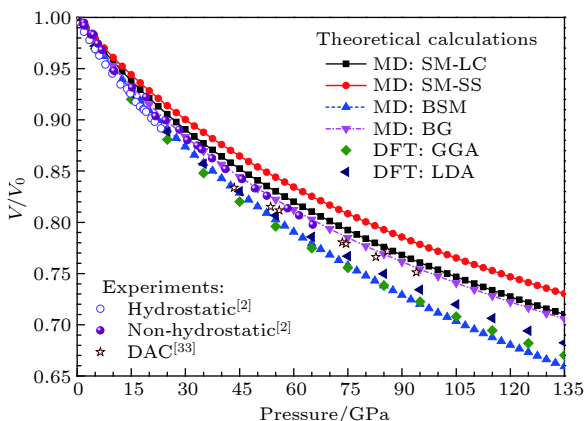


图 1 模拟得到的零温下 MgO 岩盐结构的体积比率随压力的变化及和实验结果的比较

Fig. 1. Volume ratios of MgO with NaCl-type structure under pressures at zero temperature, in comparison with the experimental data.

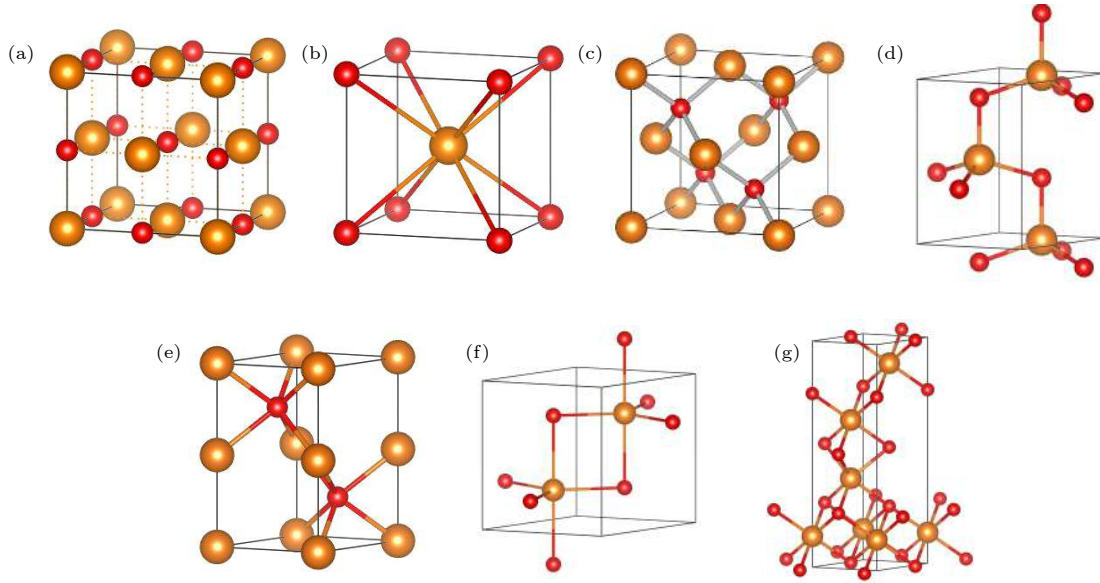


图 2 MgO 晶体的可能结构 (其中大球代表 Mg 原子, 小球代表 O 原子) (a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4; (e) B8₁; (f) B8₂; (g) *P3m1*

Fig. 2. Probable crystal structures of MgO (the large and small spheres represent magnesium and oxygen atoms, respectively): (a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4; (e) B8₁; (f) B8₂; (g) *P3m1*.

相变压力已由实验确定为 60 GPa 左右^[40], 可作为检验模拟计算准确与否的标准, 而且 CaO 常压下 B1 结构到高压下 B2 结构的相变并无争议. BeO 不同于其他的碱土金属氧化物, 结晶时形成的是稳定纤锌矿结构, 而其他的碱土金属氧化物结晶时形成的是立方岩盐结构; 根据 Phillips 电离度理论 (电离度 ≥ 0.785 的二元化合物在结晶时形成的是 B1 结构, 而电离度 < 0.785 的二元化合物形成的是 B4 结构或 B3 结构)^[41], B4 结构的 BeO 在高压下会转变为 B1 结构, 而近年的理论研究表明, B4 结构会先转变为 B3 结构, 然后再转变为 B1 结构, van Camp 和 van Doren^[42] 预测了 BeO 晶体 B4 \rightarrow B3 \rightarrow B1 的相变压力分别为 74 和 137 GPa, 计算中采用了软的非局域赝势. 直到最近, Cai 等^[43] 采用第一性原理赝势和 GGA 研究了这两个相变的势垒, 认为 B4 \rightarrow B3 这一相变不可能发生, 仅 B4 \rightarrow B1 这一相变可以在高压下发生; Luo 等^[44] 的最新计算表明随着压力增加到 100 GPa, BeO 直接由 B4 结构转变为 B1 结构. 事实上, 由于计算误差以及 B3 和 B4 结构的能量差十分接近 (在零温零压时的能量差都在平均每个原子 10 meV 左右), 简单的能量计算结果不能作为判断 B3 结构是否存在的有力证据. 同时两种结构非常相似 (B4 结构是六角密堆形式, B3 结构是立方密堆形式), 导致这两种结构的物性也非常相似, 其

其中之一就是非常接近的内能, 这就解释了为什么在不同的计算中有时存在 B3 结构, 有时不存在 B3 结构. 最近 Aguado 和 Madden^[6] 的模拟计算显示 MgO 从 B4 相发生熔化的温度比从 B1 相发生熔化的温度低很多, 用来解释高压下熔化线的理论计算和实验测量之间存在巨大差别的原因. 如果 MgO 和 BeO 一样, 存在稳定的 B4 相, 也应该存在一个和 B4 相非常相似的 B3 相. 以上分析的 MgO 各种可能存在的结构 B1, B2, B3, B4, B8₁ 及基于粒子群优化算法预测的晶体结构 B8₂ 和 *P3m1* 的结构示意图由图 2 给出.

赝势平面波方法的一大优点就是它能够自动根据原子的受力情况来调整原子的位置和晶胞参数, 直到所有原子的受力都为零, 从而使整个体系的总能达到最低, 找到给定条件下的最稳定结构. 图 3 给出了利用平面波赝势结合 GGA, DFT 方法得到的 MgO 的 7 种可能结构的每个分子式的焓差随压力的变化, 其中以 B1 结构作为参考. 由于实验一般都是在一定温度 T 、压力 P 下进行的 (由于热胀冷缩, 使体积 V 固定的实验很难进行), 所以严格来说此时应以吉布斯函数 G 判定相的稳定性. 当温度为零时, G 在数值上等于焓 H , 这时可通过热力学函数焓来判断热力学相的稳定性. 本工作中所加外压均为流体静压力. 在给定外压下, 各相的相对稳定性可由焓 $H = E + PV$ 来确定, 焓最小

的结构最稳定. 可以看出零温下 MgO 最稳定的结构为 B1 结构, 随着压力增加到 580 GPa, MgO 会发生从 B1 到 B2 结构的相转变, 这符合压致相变中压力下的配位原则, 即高压相的配位数 (B2 结构的配位数为 8) 大于等于低压相的配位数 (B1 结构的配位数为 6); B2 相是 MgO 的高压相, 属体心立方结构, 空间群为 $Pm\bar{3}m$, 无实验晶格参数, 模拟得到的晶格参数为 2.660 Å; 其他各相在 0—800 GPa 的压力范围内都不能够稳定存在.

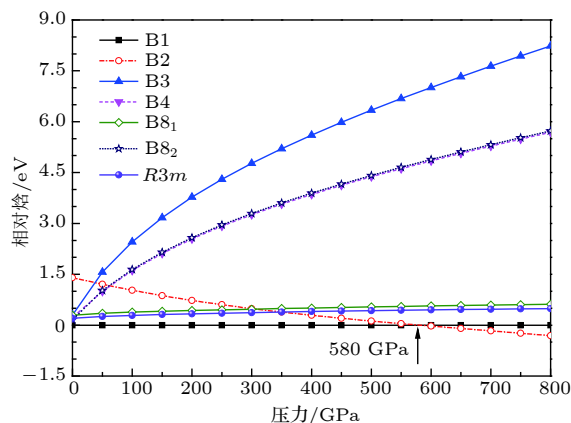


图 3 计算得到的 MgO 晶体在零温下的 B1, B2, B3, B4, B8₁, B8₂ 和 $P3m1$ 各可能结构的相对焓随压力的变化
Fig. 3. Calculated relative enthalpies of MgO with B1, B2, B3, B4, B8₁, B8₂ and $P3m1$ phases as a function of pressure at zero temperature.

声子谱, 即格波的角频率与波矢量的关系曲线, 通过对晶体材料声子谱研究可以明确材料是否具有动力学稳定性特征; 同时, 根据声子谱中谱线重叠以及各原子声子态密度峰的位置可反映出原子间是否存在相似或相同的振动状态, 从而能够推断出原子间是否存在相互作用以及作用力的强弱. 为了检验本文提出的 MgO 晶体 7 种可能结构的动力学稳定性, 在 DFT 框架下, 采用线性响应方法^[30]补充计算了零压下 B1, B2, B3, B4, B8₁, B8₂ 和 $P3m1$ 结构的声子谱和 B2 结构在相变压力 580 GPa 下的声子谱, 如图 4 所示. 可以看出, 零压下 MgO 晶体 B2 结构的声子谱有虚频存在, 说明该结构在这种状态下是不稳定的, 当压力达到 580 GPa 时, B2 结构成为稳定结构, 符合前面热力学稳定性计算结果; 零压下 B3, B4, B8₁, B8₂ 和 $P3m1$ 结构的声子谱在整个布里渊区均没有虚频出现, 这意味着它们在零压下是动力学稳定的, 是 MgO 的亚稳结构.

3.2 高温结构稳定性

方镁石 MgO 晶体的 B1 相属面心立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 具有中心原子, 其优化晶胞参数为 4.267 Å, 和实验结果 4.212 Å 符合很好^[45]. 在 MgO 面心立方晶体中, 由两种元素各自形成的面心立方晶格嵌套组成复式格子, 即 Mg 原子占据顶点和面心位置, O 原子占据每条棱的中心和体心位置, 可以认为是在八面体间隙位. 本节利用壳层模型和呼吸壳层模型分子动力学方法, 对岩盐结构的 MgO 的高温稳定性, 即熔化特性进行了模拟研究.

固体发生熔化时, 固、液两相的吉布斯自由能相等, 而体积发生突变, 且伴随着熵增, 因此, 属于一级相变. 在熔化过程中, 其抗剪切能力消失, 在结构上由长程有序结构变为无序结构, 固、液两相之间在晶体学上没有任何明确的位向关系, 因此属于重构性相变. 物质在极端压力条件下的熔化行为是一种非常复杂的物理过程, 在宽广的温度和压强范围内, 要对物质熔化等热力学性质做出合理描述, 将涉及复杂的离子间的相互作用问题, 选择考虑极化效应的壳层模型和在考虑极化效应基础上考虑压缩效应的呼吸壳层模型, 模拟了零压下岩盐结构的 MgO 在 500—5000 K 温度范围内的体系的摩尔体积和总能随温度的变化, 如图 5 和图 6 所示.

由图 5 和图 6 可以看出, 岩盐结构的 MgO 在加热到一定温度时, 对应的摩尔体积和总能发生了明显的跃变: 利用呼吸壳层模型模拟得到的跃变温度为 4490 K, 利用壳层模型分子动力学且结合 SM-SS 和 SM-LC 势参数模拟得到的跃变温度分别为 4495 和 3894 K, 利用 BG 作用势参数模拟得到的跃变温度为 3796 K, 其中利用 SM-LC 和 BG 势参数模拟得到的结果非常接近. 熔化是一个动力学过程, 根据现代熔化理论, 晶体的熔化温度可根据一定的熔化机制来进行修正^[46], 即过热率可按下式来修正:

$$\theta = \frac{T}{T_m} - 1, \quad (4)$$

式中, T 为模拟观测到的温度; T_m 为材料实际熔化温度. 我们曾利用单相分子动力学模拟方法将 0.1 MPa, 31.5 GPa, 47 GPa 和 135 GPa 压力下的分子动力学热不稳定性温度和实验数据比较来

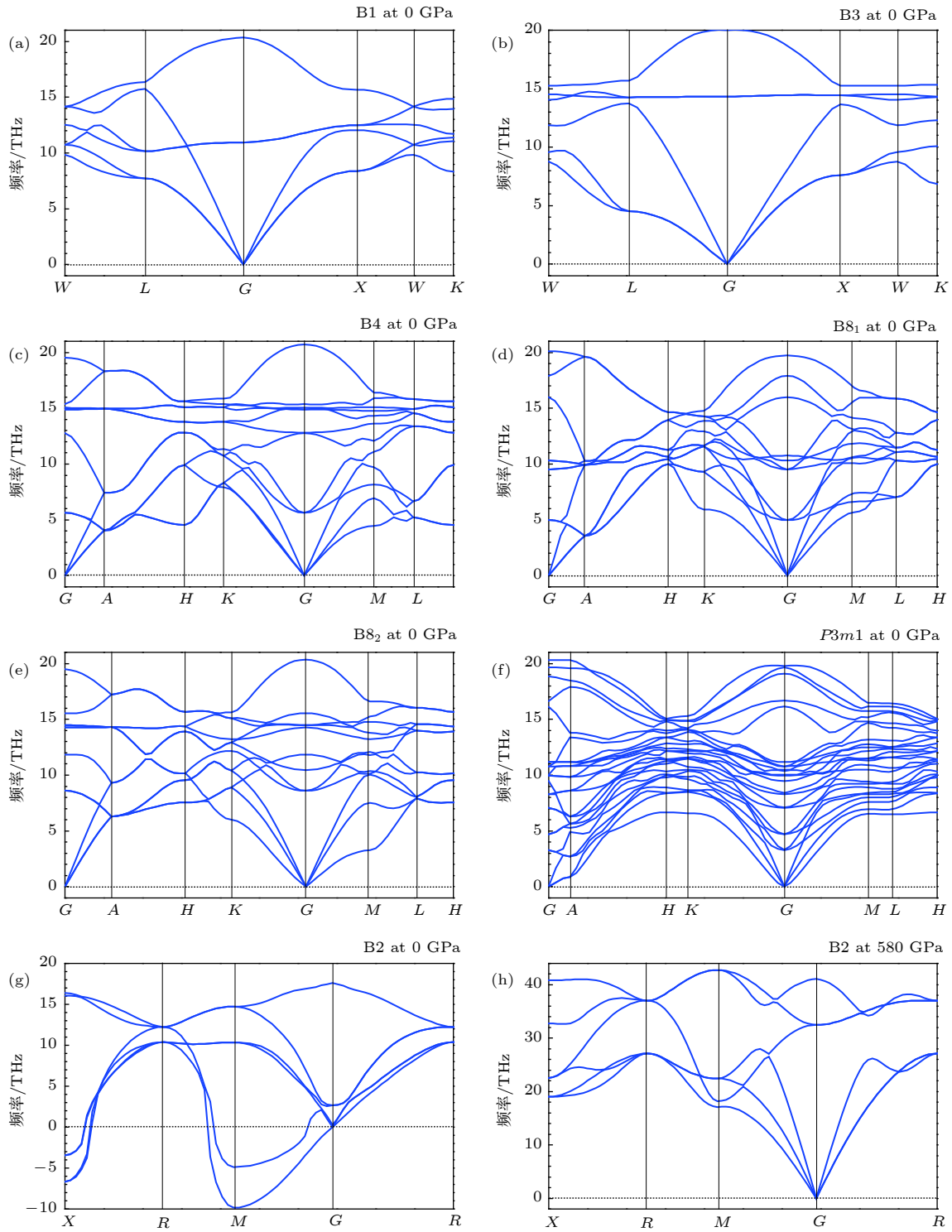


图 4 计算得到的 MgO 晶体 B1 (a), B3 (b), B4 (c), B8₁ (d), B8₂ (e), P3m1 (f) 和 B2 (g) 结构在零压下的声子谱和 B2 结构在相变压力为 580 GPa 下的声子谱 (h)

Fig. 4. Calculated phonon spectra of MgO with B1 (a), B3 (b), B4 (c), B8₁ (d), B8₂ (e), P3m1 (f) and B2 (g) phases at 0 GPa and with B2 phase at 580 GPa (h).

确定过热率, 得到的不同压力下的过热率基本一致^[15]. 事实上, 过热熔化跟升温速率有很大的关系, 而压力对其影响不大, 可据此来修正晶体过热熔化温度, 本文模拟的加温间隔为 100 K. 和实验熔化

温度 3083 K 进行比较^[47], 得到呼吸壳层模型模拟的过热率为 0.456, 壳层模型分子动力学结合 SM-SS 和 SM-LC 势参数模拟得到的过热率分别为 0.458 和 0.263, BG 作用势参数模拟的过热率为

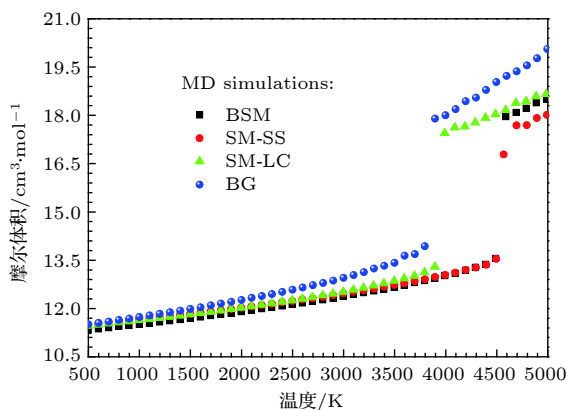


图 5 分子动力学模拟得到的零压下的 MgO 岩盐结构的体积随温度的变化

Fig. 5. Molecular dynamics calculated volume of MgO with NaCl-type structure as a function of temperature at zero pressure.

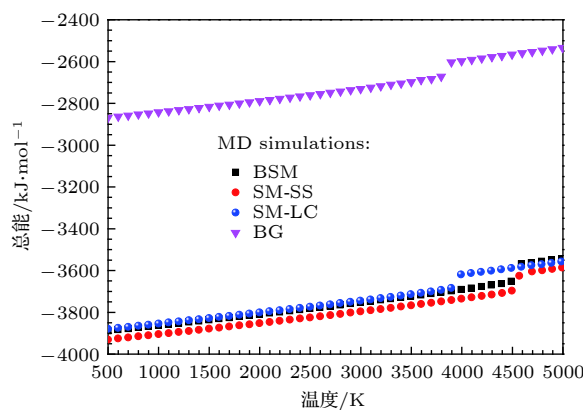


图 6 分子动力学模拟得到的零压下的 MgO 岩盐结构的总能量随温度的变化

Fig. 6. Molecular dynamics calculated total energy of MgO with NaCl-type structure as a function of temperature at zero pressure.

0.231. 根据晶体熔化均匀形核理论^[46]和动力学灾变理论^[48]定义的过热极限来看, 过热发生在一个很大的范围之内, 即: θ 在 0.1—2.0 范围, 本文得到的过热率符合该过热极限. 从这个意义上来讲, 本文选取的壳层和呼吸壳层模型均可用来研究 MgO 的高压熔化特性和高温结构稳定性.

图 7 给出了单相分子动力学模拟得到的岩盐结构的 MgO 压力达 150 GPa 的熔化相图, 该相图对模拟得到的热不稳定性温度结合过热率进行了修正, 同时和 Zerr 和 Boehler^[13] 利用 DAC 技术得到的实验数据以及 Belonoshko 和 Dubrovinsky^[49] 的两相分子动力学模拟、Wang 经验模型^[50] 与 Lindemann 熔化方程^[51] 得到的结果做了比较. 为了消除“加热模拟体系直至熔化”方法产生的过热, Luo 等^[52] 提出了“过热-过冷循环”方法, 单相方法模拟固体熔化会引起过热, 如果用单相方法来模拟液体结晶同样会导致过冷, 过热与过冷的程度相当, 因此如果采用单相模拟的方法, 那么过热与过冷从体积变化图上将形成一个封闭的环, 对过热与过冷进行适当的“平均”就可以定出熔化温度. “过热-过冷循环”方法即补充逆向液体结晶过冷模拟以消除过热的方法, 实际上是对过热与过冷的一种平均, 但其本质上也是单相模拟. 两相模拟的主要思想是先构建一个固-液共存的系统, 固体和液体之间存在交界面, 然后固定压力把系统的温度升到接近熔化温度, 如果此时的温度低于实际的熔化温度, 那么液体部分就要逐渐结晶, 固-液交界面就要向液体一边移动直至最终完全结晶, 如果此时的温

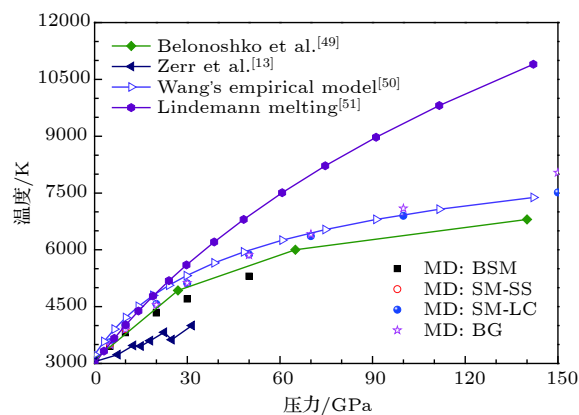


图 7 分子动力学模拟得到的 MgO 岩盐结构压力达 150 GPa 的熔化相图

Fig. 7. Molecular dynamics calculated melting phase diagram of MgO with NaCl-type structure as a function of pressure up to 150 GPa.

度高于实际的熔化温度, 那么固体部分就要逐渐熔化, 固-液界面就要向固体一侧移动直至完全熔化. 和两相模拟相比, 单相模拟方法本质上是一种“加热模拟体系直至熔化”的模拟方法, 但是这种方法由于加热比较快, 所以容易引起过热现象, 即晶体在高于自身熔点的温度下发生熔化的现象. 这里针对呼吸壳层模型、SM-SS 和 SM-LC 壳层模型、BG 作用势参数模型计算的热不稳定性温度采用的修正过热率分别为 0.456, 0.458, 0.263 和 0.231. 由图 7 可以看出, 本文呼吸壳层模型模拟结果与 Belonoshko 和 Dubrovinsky^[49] 的两相分子动力学模拟结果符合, 壳层模型和 BG 作用势参数模型模拟结果和 Wang 经验模型^[50] 预测熔化温度符合程

度达到 140 GPa. Zerr 和 Boehler^[13] 的 DAC 实验结果明显低于所有理论结果, 这是由于表面效应的原因造成的, 与大块晶体相比, 细微颗粒的熔点要低得多, 原因是细微颗粒具有大的比表面积和表面能, 在温度很低的情况下就能在表面发生熔化, 而在 DAC 实验中观察到的熔化温度刚好是发生表面熔化时的温度.

4 结 论

本文利用基于 DFT 的第一性原理计算方法, 对 MgO 各种可能存在的结构 B1, B2, B3, B4, B8₁ 及基于粒子群优化算法预测的晶体结构 B8₂ 和 *P3m1* 的稳定性在 0—800 GPa 的压力范围内进行了系统研究, 发现 MgO 在 0—580 GPa 的压力范围内一直以稳定岩盐结构存在, 随着压力增加到 580 GPa, MgO 会发生从 B1 到 B2 结构的相转变. 尽管 B8₁ 结构能合理解释冲击压缩实验中沿 MgO 的 *P-V* 雨贡纽线在 (170 ± 10) GPa 存在体积不连续的原因, B4 结构亦能合理解释高压下 MgO 理论计算的熔化线和实验结果相差很大的原因, 但声子谱计算表明 MgO 晶体推测的 B8₁ 和 B4 结构及其他结构在零压下仅为 MgO 晶体的亚稳结构. 在确定 MgO 固-固相变物理图景的基础上, 采用经典分子动力学方法, 分别引入能很好描述离子极化特性的壳层模型和离子压缩效应的呼吸壳层模型, 对 MgO 岩盐结构的高温稳定性进行了模拟研究, 发现利用呼吸壳层模型模拟得到的热不稳定性温度为 4490 K, 利用壳层模型分子动力学且结合 Stoneham 和 Sangster^[34] 给出的 SM-SS 势参数及 Lewis 和 Catlow^[33] 给出的 SM-LC 势参数模拟得到的热不稳定性温度分别为 4495 和 3894 K. 和实验熔化温度相比, 呼吸壳层模型模拟的过热率为 0.456, 壳层模型分子动力学结合 SM-SS 和 SM-LC 势参数模拟得到的过热率分别为 0.458 和 0.263, 符合根据晶体熔化均匀形核理论和动力学灾变理论定义的 0.1—2.0 的过热极限. MgO 晶体岩盐结构压力达 150 GPa 的熔化相图计算表明利用呼吸壳层模型、壳层模型模拟得到的结果和文献给出的两相分子动力学模拟结果符合, DAC 实验结果明显低于理论结果的原因是由于表面效应造成, 即在实验中观察到的熔化温度是发生表面熔化时的温度而不是整个块体材料的真正

熔化温度.

参考文献

- [1] Wood B J, Nell J 1991 *Nature* **351** 309
- [2] Fei Y W 1999 *Am. Mineral.* **84** 272
- [3] Zhang L, Fei Y W 2008 *Geophys. Res. Lett.* **35** L13302
- [4] Francis M F, Taylor C D 2013 *Phys. Rev. B* **87** 075450
- [5] Hong N V, Lan M T, Hung P K 2012 *High Pressure Res.* **32** 509
- [6] Aguado A, Madden P A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 068501
- [7] Yan Q, Rinke P, Winkelkemper M, Qteish A, Bimberg D, Scheffler M, van de Walle C G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 152105
- [8] Joshi K, Sharma B, Paliwal U, Barbiellini B 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 7549
- [9] Duffy T S, Hemley R J, Mao H K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 1371
- [10] Song T, Sun X W, Liu Z J, Kong B, Quan W L, Fu Z J, Li J F, Tian J H 2012 *Phys. Scr.* **85** 045702
- [11] Sims C E, Barrera G D, Allan N L, Mackrodt W C 1998 *Phys. Rev. B* **57** 11164
- [12] Oganov A R, Gillan M J, Price G D 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 10174
- [13] Zerr A, Boehler R 1994 *Nature* **371** 506
- [14] Anderson O L, Duba A 1997 *J. Geophys. Res.* **102** 22659
- [15] Sun X W, Chen Q F, Chu Y D, Wang C W 2005 *Physica B* **370** 186
- [16] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, Abakumov A M 2012 *Nature Commun.* **3** 1163
- [17] Wang Y C, Lü J, Zhu L, Ma Y M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [18] Lü J, Wang Y C, Zhu L, Ma Y M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 015503
- [19] Li Y, Hao J, Liu H, Li Y, Ma Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 174712
- [20] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73
- [21] Peng F, Sun Y, Pickard C J, Needs R J, Wu Q, Ma Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 107001
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [25] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [26] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *Phys. Condens. Matter.* **14** 2717
- [27] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [28] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [29] Fischer T H, Ahlrof J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [30] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B.* **55** 10355
- [31] Fincham D 1992 *Mol. Sim.* **8** 165
- [32] Dick B G, Overhauser A W 1958 *Phys. Rev.* **112** 90
- [33] Lewis G V, Catlow C R A 1985 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 1149
- [34] Stoneham A M, Sangster M J L 1985 *Phil. Mag. B* **52** 717
- [35] Catlow C R A, Faux I D, Norgett M J 1976 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 419
- [36] Henkelman G, Uberuaga B P, Harris D J, Harding J H, Allan

- N L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115437
- [37] Mao H K, Bell P M 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 4533
- [38] Song T, Sun X W, Wang R F, Lu H W, Tian J H 2011 *Physica B* **406** 293
- [39] Sun X W, Song T, Chu Y D, Liu Z J, Zhang Z R, Chen Q F 2010 *Solid State Commun.* **150** 1785
- [40] Jeanloz R, Ahrens T J, Mao H K, Bell P M 1979 *Science* **206** 829
- [41] Phillips J C 1971 *Phys. Rev. Lett.* **27** 1197
- [42] van Camp P E, van Doren V E 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 3385
- [43] Cai Y X, Wu S T, Xu R, Yu J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184104
- [44] Luo F, Cheng Y, Cai L C, Chen X R 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 033517
- [45] Speziale S, Zha C S, Duffy T S, Hemley R J, Mao H K 2001 *J. Geophys. Res.* **106** 515
- [46] Lu K, Li Y 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4474
- [47] Riley B 1966 *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3** 327
- [48] Tallon J L 1989 *Nature* **342** 658
- [49] Belonoshko A B, Dubrovinsky L S 1996 *Am. Mineral.* **81** 303
- [50] Wang Z, Tutti F, Saxena S K 2001 *High Temp.-High Press.* **33** 357
- [51] Lindemann F A 1910 *Z. Phys.* **11** 609
- [52] Luo S N, Strachan A, Swift D C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 11640

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase*

Song Ting Sun Xiao-Wei[†] Wei Xiao-Ping Ouyang Yu-Hua
Zhang Chun-Lin Guo Peng Zhao Wei

(School of Mathematics and Physics, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(Received 16 February 2019; revised manuscript received 8 April 2019)

Abstract

Periclase is the terminal component of the ferropericlase, and its chemical composition is MgO. It is well known that there exists a huge difference between the melting curves of MgO determined experimentally and theoretically. A feasible way to clarify the nature of the melting temperature is to investigate the possible new phase of MgO. Meanwhile, it is very important to study the new phase and the influence of temperature on structural stability of MgO in high-pressure condensed matter physics and geophysics. In the present work, we study in detail the phase stability and the possible existing structures of MgO, which include the structure predicted by particle swarm optimization algorithm through using the first-principles pseudopotential density functional method. We find that MgO crystallizes into a rocksalt structure in a pressure range from 0 to 580 GPa and that the CsCl-type structure is of a high-pressure phase at up to 800 GPa. Although an NiAs-type hexagonal phase perhaps explains the volume discontinuity at (170 ± 10) GPa along the MgO Hugoniot in a shock-compression experiment (Zhang L, Fei Y W 2008 *Geophys. Res. Lett.* **35** L13302) and a wurtzite phase perhaps explains the huge difference between the melting curves of MgO determined experimentally and theoretically (Aguado A, Madden P A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 068501), neither of them is existent in the entire range of pressures studied, according to the thermodynamic stability calculations. The calculations of phonon spectra indicate that the B3, B4, B8₁, B8₂, and *P3m1* phases of MgO are dynamically stable at zero pressure. That is to say, all of the predicted structures are the metastable structures of MgO. In addition, the high-temperature structural stability of MgO is investigated by using very similar Lewis-Catlow and Stoneham-Sangster shell model potential based on the classical molecular dynamics (MD) simulations. In order to take into account the non-central force in crystal, the breathing shell model is also introduced in simulation. The thermodynamic melting curves are estimated on the basis of the thermal instability MD simulations and compared with the available experimental data and other theoretical results in the pressure range of 0–150 GPa.

Keywords: periclase, structural phase transition, melting, high pressure, high temperature

PACS: 62.50.-p, 31.15.ae, 71.15.Mb, 71.15.Pd

DOI: [10.7498/aps.68.20190204](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11464027, 51562021), the Excellent Research Team of Lanzhou Jiaotong University, China (Grant No. 201803), and the Foundation of A Hundred Youth Talents Training Program of Lanzhou Jiaotong University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: sunxw_lzjtu@yeah.net